

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5538722号
(P5538722)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 O M 105/04	(2006.01)	C 1 O M 105/04	
C 1 O N 20/00	(2006.01)	C 1 O N 20:00	A
C 1 O N 20/02	(2006.01)	C 1 O N 20:02	
C 1 O N 40/20	(2006.01)	C 1 O N 40:20	
C 1 O N 40/25	(2006.01)	C 1 O N 40:25	

請求項の数 36 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2008-545030 (P2008-545030)
 (86) (22) 出願日 平成18年12月12日(2006.12.12)
 (65) 公表番号 特表2009-518534 (P2009-518534A)
 (43) 公表日 平成21年5月7日(2009.5.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/FI2006/050552
 (87) 国際公開番号 W02007/068799
 (87) 国際公開日 平成19年6月21日(2007.6.21)
 審査請求日 平成20年7月16日(2008.7.16)
 審判番号 不服2013-5236 (P2013-5236/J1)
 審判請求日 平成25年3月19日(2013.3.19)
 (31) 優先権主張番号 20055662
 (32) 優先日 平成17年12月12日(2005.12.12)
 (33) 優先権主張国 フィンランド(FI)
 (31) 優先権主張番号 60/749,037
 (32) 優先日 平成17年12月12日(2005.12.12)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 505081261
 ネステ オイル オサケ ユキチュア ユ
 ルキネン
 フィンランド共和国、エフイー-0215
 O エスポー、ケイラランタ 21
 (74) 代理人 100098464
 弁理士 河村 洸
 (74) 代理人 100149630
 弁理士 藤森 洋介
 (72) 発明者 アールト、ペッカ
 フィンランド共和国、エフイー-0640
 O ポルポー、エーメリンチエ 2
 (72) 発明者 モイラネン、ユハ
 フィンランド共和国、エフイー-0610
 O ポルポー、シニケルロンクヤ 6
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ベースオイル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素数が18以上であって360以上の沸点を有する分岐の飽和炭化水素を含み、ASTM D 6866に従って1950年の大気中の放射性炭素含有量を基準にして、ベースオイル中の全炭素量中の¹⁴C同位体含有量が、少なくとも99%であり、少なくとも90重量%の飽和炭化水素、10重量%未満の直鎖状パラフィン、0.1重量%以下の縮合したポリナフテン、5~50重量%のモノナフテンを含み、かつ少なくとも50重量%の飽和炭化水素が、9炭素以下の炭素数範囲の幅を有し、かつ100における動的粘度が3~8cStであり、CCS-30粘度が29.797*(KV100)^{2.7848}cP以下であり、そして、CCS-35粘度が36.108*(KV100)^{3.069}cP以下であることを特徴とするベースオイル。

10

【請求項2】

少なくとも75重量%の飽和炭化水素が、9炭素以下の炭素数範囲の幅を有することを特徴とする請求項1記載のベースオイル。

【請求項3】

前記飽和炭化水素の炭素数範囲の幅が、7以下であることを特徴とする請求項1または2記載のベースオイル。

【請求項4】

前記飽和炭化水素の炭素数範囲の幅が、5以下であることを特徴とする請求項1または2記載のベースオイル。

20

【請求項 5】

前記飽和炭化水素の炭素数範囲の幅が、3以下であることを特徴とする請求項1または2記載のベースオイル。

【請求項 6】

飽和炭化水素を、少なくとも95重量%含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項 7】

飽和炭化水素を、少なくとも97重量%含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項 8】

飽和炭化水素を、少なくとも99重量%含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項 9】

直鎖状パラフィンを、5重量%未満含むことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項 10】

直鎖状パラフィンを、1重量%未満含むことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項 11】

モノナフテンを、5～30%含むことを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項 12】

モノナフテンを、5～15%含むことを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項 13】

APIグループIIIの分類にしたがうベースオイルのための必要条件を満たしていることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項 14】

前記ベースオイルのCCS-30粘性が、 $34.066^*(KV100)^{2.3967}$ cP以下；CCS-35粘性が、 $50.501^*(KV100)^{2.4918}$ cP以下；流動点が、-9以下であることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項 15】

前記ベースオイルの流動点が、-12以下であることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項 16】

前記ベースオイルの流動点が、-15以下であることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項 17】

前記ベースオイルの粘度指数が、115より高いことを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項 18】

前記ベースオイルの粘度指数が、130より高いことを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項 19】

前記ベースオイルの粘度指数が、140より高いことを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項 20】

前記ベースオイルの粘度指数が、150より高いことを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項 21】

10

20

30

40

50

ベースオイルの揮発度が、 $2271 \cdot 2^*(KV100)^{-3.5373}$ %以下であることを特徴とする請求項1～20のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項22】

ベースオイルが、次からなる群より選択される生物起源の出発材料に由来することを特徴とする請求項1～21のいずれかに記載のベースオイル。

- a) 植物性脂肪、植物油、植物ワックス、動物性脂肪、動物油、動物ワックス、魚脂肪、魚油、魚ワックス、および
- b) 植物性脂肪、植物油、植物ワックス、動物性脂肪、動物油、動物ワックス、魚脂肪、魚油、魚ワックス、およびそれらの混合物から加水分解、酸性エステル交換または熱分解反応によって得られる、脂肪酸または遊離脂肪酸、および
- c) 植物性脂肪、植物油、植物ワックス、動物性脂肪、動物油、動物ワックス、魚脂肪、魚油、魚ワックス、およびそれらの混合物からエステル変換によって得られるエステル、および
- d) 遊離の脂肪酸、植物性脂肪、植物油、植物ワックス、動物性脂肪、動物油、動物ワックス、魚脂肪、魚油、魚ワックス、およびそれらの混合物からけん化によって得られる脂肪酸金属塩、および
- e) 植物性脂肪、植物油、植物ワックス、動物性脂肪、動物油、動物ワックス、魚脂肪、魚油、魚ワックス、およびそれらの混合物からの脂肪酸無水物、および
- f) 植物、動物および魚由来の遊離脂肪酸とアルコールとのエステル化によって得られるエステル、および
- g) 植物性脂肪、植物油、植物ワックス、動物性脂肪、動物油、動物ワックス、魚脂肪、魚油、魚ワックス、およびそれらの混合物から、脂肪酸の還元生成物として得られる脂肪族アルコールまたはアルデヒド、および
- h) 食品用脂肪および油の回収物、および遺伝子工学によって得られる脂肪、油およびワックス、および
- i) 前記出発材料の混合物。

【請求項23】

10重量%未満の芳香族炭素を含むことを特徴とする請求項1～22のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項24】

5重量%未満の芳香族炭素を含むことを特徴とする請求項1～22のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項25】

1重量%未満の芳香族炭素を含むことを特徴とする請求項1～22のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項26】

前記ベースオイルの硫黄含有量が、300ppm未満であることを特徴とする請求項1～25のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項27】

前記ベースオイルの硫黄含有量が、50ppm未満であることを特徴とする請求項1～25のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項28】

前記ベースオイルの硫黄含有量が、10ppm未満であることを特徴とする請求項1～25のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項29】

前記ベースオイルの硫黄含有量が、1ppm未満であることを特徴とする請求項1～25のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項30】

前記ベースオイルの窒素含有量が、100ppm未満であることを特徴とする請求項1～29のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項 3 1】

前記ベースオイルの窒素含有量が、10 ppm未満であることを特徴とする請求項 1 ~ 29 のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項 3 2】

前記ベースオイルの窒素含有量が、1 ppm未満であることを特徴とする請求項 1 ~ 29 のいずれかに記載のベースオイル。

【請求項 3 3】

前記ベースオイルの蒸留幅が、150 以下（蒸留点 D 10 および D 90）であることを特徴とする請求項 1 ~ 32 記載のベースオイル。

【請求項 3 4】

前記ベースオイルの蒸留幅が、100 以下（蒸留点 D 10 および D 90）であることを特徴とする請求項 1 ~ 32 記載のベースオイル。

【請求項 3 5】

前記ベースオイルの蒸留幅が、70 以下（蒸留点 D 10 および D 90）であることを特徴とする請求項 1 ~ 32 記載のベースオイル。

【請求項 3 6】

前記ベースオイルの蒸留幅が、50 以下（蒸留点 D 10 および D 90）であることを特徴とする請求項 1 ~ 32 記載のベースオイル。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、新しい原料油材料に関する。特に、本発明は、高品質なベースオイル（base oil）としての使用に好適な、または高い粘度指数および良好な低温特性を有するベースオイルの製造における成分として使用され得る、分岐の飽和炭化水素組成物および特に生物原料を基にした組成物に関する。該組成物は分岐の飽和炭化水素を含み、かつ狭い炭素数幅を有する。

【背景技術】**【0002】**

ベースオイルは、一般的に自動車用の潤滑油、工業用潤滑油および潤滑油グリースなどの潤滑剤の生産のために使用される。それらはまた、プロセス油、ホワイトオイルおよび金属加工用油としても使用される。完成品の潤滑剤は2つの一般的な成分、潤滑ベースオイルおよび添加剤からなる。ベースオイルは完成品の潤滑剤における主な構成成分であり、完成品の潤滑剤の性質に大きく寄与している。一般的に、2、3のベースオイルが、個々のベースオイルおよび個々の添加剤の混合物を変えることによって、多種多様の完成品の潤滑剤を製造するために使用されている。米国石油協会（API）のベースオイル分類が表1に示されている。今日では、APIのグループIIIまたはIVのベースオイルが高品質の潤滑剤に使われている。

【0003】

10

20

30

【表 1】

表1. APIベースオイル分類

グループ	飽和炭化水素, 重量% (ASTM D 2007)	硫黄, 重量% (ASTM D 1552/D 2622 /D 3120/D4294/D 4927)	粘度指数 (VI) (ASTM D 2270)
I	< 90 および/または	> 0.03	80 ≤ VI < 120
II	≥ 90	≤ 0.03	80 ≤ VI < 120
III	≥ 90	≤ 0.03	≥ 120
IV	全てのポリアルファオレフィン (PAO)		
V	グループ I-IV に属さない他の全てのベースオイル		

10

【 0 0 0 4 】

グループ I I I の油は、とても高い粘度指数 (V H V I) を有するベースオイルであり、原油から、ろう状の直鎖パラフィンの水素化分解、続いて異性化によって分岐のパラフィンを与える、近代的な方法によって製造される。グループ I I I の油はまた、鉱物油からの軟ろうパラフィンから製造されるベースオイルを含む。まだ入手可能ではないが、例えば石炭、天然ガスからフィッシャー - トロプシェ (F T) 合成法によって得られるワックス (G T L ワックス) から、対応する異性化技術を用いて製造される将来の製品もまた、この群に今後帰属されるかもしれない。グループ I V の油は合成のポリアルファオレフィン (P A O) である。グループ V に属しているエステルベースオイルは脂肪酸およびアルコールから製造される。該脂肪酸は天然または合成モノ - またはジカルボン酸のどちらかである。製造されるエステルによって、アルコールはポリオールまたはモノヒドロキシアルコールである。エステルベースオイルは一般的には、モノエステル、ジエステル、ポリオールエステルまたはダイマーエステルである。類似の分類がまた、A T I E L (Association Technique de l'Industrie Europeenne des Lubrifiants, or Technical Association of the European Lubricants Industry) によって使われており、該分類はまたグループ V I : ポリインターナルオレフィン (P I O) も含む。正式な分類に加えてまた、グループ I I + がこの分野においては一般的に用いられ、このグループは、1 1 0 より高いが 1 2 0 より低い粘度指数を有する、硫黄を含まない飽和のベースオイルを含む。これらの分類では飽和炭化水素はパラフィン系およびナフテン化合物を含むが、芳香族化合物は含まない。

20

30

【 0 0 0 5 】

また、A P I 1 5 0 9 による、ベースオイル (ベースストック (base stocks)) の定義があり、それは「ベースストックは単一の製造者によって同じ規格に沿うよう製造された (供給源または製造者の所在地と独立して) 潤滑油成分であって、同じ製造者の規格に適合し、独自の方法、生成物認識番号、またはその両方によって同定される成分である。ベースストックは様々な異なる方法を用いて製造されうる」である。ベースオイルは、A P I でライセンスされている油に使われているベースストックまたはベースストックの混合物である。公知のベースストックのタイプは、1) 鉱物油 (パラフィン系、ナフテン系、芳香族系)、2) 合成物 (ポリアルファオレフィン、アルキル化芳香族、ジエステル、ポリオールエステル、ポリアルキレングリコール、リン酸エステル、シリコン)、3) 植物油である。

40

【 0 0 0 6 】

すでに長い間、特に自動車産業界は、潤滑油ひいては改良された技術的性質を有するベースオイルを必要としてきている。完成品の最上級潤滑油のための規格はますます卓越した低温特性、および低い揮発性を、適切な粘度水準と併に有する生成物を必要としている

50

。一般的に、最上級の潤滑ベースオイルは動粘性の値が100において約3cStまたはそれ以上(KV100)、流動点(PP)が約-12またはそれ以下、そして粘度指標(VI)が約120またはそれ以上であるベースオイルである。低い流動点(PP)に加えて、マルチグレードエンジンオイルの低温流動性もまた、低温条件でエンジンが容易に始動することを保障するために必要とされる。低温での流動性は-5~-40の温度における低温クラッキングシミュレータ(CCS)試験におけるみかけ粘度によって示される。約4cStのKV100を有する現代の最上級のベースオイルは、一般的には-30で1800cPより低いCCS粘度(CCS-30)をもたねばならず、約5cStのKV100を有するオイルは2700cPより低いCCS-30をもたねばならない。より低い値がより好ましい。一般的に、潤滑ベースオイルは、現在の従来のグループIまたはグループIIの天然軽油より大きくないノアク揮発度をもたねばならない。現在のところ、製造されるベースオイルの少しの留分のみが、最近の最も要求の厳しい潤滑油の規格を満たす製剤として使用可能である。

10

【0007】

最も要求の厳しい自動車製造業の規格を満たす潤滑油を従来の鉱物ベースオイル(APIグループI、また場合によってはグループII)から製造することはもはや不可能である。一般的には鉱物油は、しばしば高すぎる濃度の芳香族、硫黄、および窒素化合物を含み、そしてさらに、高い揮発性および不良な粘度指標を有する。さらに、鉱物油の抗酸化剤添加物への反応もしばしば中程度である。

20

【0008】

合成(PAO; APIグループIV)およびいわゆる半合成ベースオイル(VHVI; APIグループIII)は、エンジンおよびギアオイルのような自動車の潤滑油において特にますます重要な役割をはたしている。潤滑油の耐用年数は好ましくは可能な限り長いほうがよく、従って使用者による頻繁なオイル交換を避けて、さらに例えば商業用交通における自動車のメンテナンス間隔を延長することを可能にする。過去10年間で、乗用車のエンジンオイル交換の間隔は5倍に伸び、もっとも良い条件で50,000kmである。頑丈な車においては、エンジンオイル交換の間隔は現在のところ100,000kmの水準にある。同様の「より長い寿命」開発が工業用潤滑油についても見られる。

【0009】

合成のPAOタイプのベースオイルは、アルファオレフィン単量体のオリゴマー化によって製造され、続いて、完全に飽和したパラフィン系ベースオイルとするために水素化される。PAOベースオイルは、比較的高いVI値を有し、そして同時に卓越した低温特性を有しており、PPは-60以下でさえある。正確な生成物蒸留の結果、生成物の揮発度は低くそして引火点は高い。PAOベースオイルの製造および使用はむしろ、高価な原料であるアルファオレフィンの限られた入手可能性のために制限されている。

30

【0010】

高度に純化されたVHVIタイプのベースオイルは原油から不要な化合物を取り除いて製造される。最も重要な段階は、脱ろうであり、これは固体の長鎖パラフィンの除去、または、現代技術では、該n-パラフィンの液化パラフィンへの転換を意味している。GTLベースオイルは、合成のFTワックスを触媒的に異性化することによって製造される。鉱物油に比べて、VHVIベースオイル製品はよりパラフィン系であり、より狭い蒸留範囲を有し、従って顕著により高いVI、より低い揮発度、および明らかに良好な低温特性を有する。該オイルの芳香族化合物の含有量は非常に低く、そしてさらには、基本的に硫黄および窒素を有しない。

40

【0011】

自動車のエンジン技術に対する技術的な要求に加えて、また、厳格な環境要求事項がより洗練されたベースオイルを開発するように業界を導いている。硫黄を含まない燃料およびベースオイルが、排気ガス中の二酸化硫黄の直接的な減少を成し遂げるだけでなく、現代の自動車において新しい触媒技術の完全なる効果を得るために、そして二酸化窒素、揮発性炭化水素および粒子性物質の排出を削減するために必要とされている。従来の鉱物油

50

は、硫黄、窒素、芳香族化合物を含み、そして一般的により揮発性に富み、ひいては、より新しい硫黄を含まないベースオイルに比べ環境的により有害である。加えて、鉱物油は、感度の良い触媒原料を用いる新しいエンジンには適していない。

【 0 0 1 2 】

ベースオイルの製造はまた、製品の環境、健康、および安全要素に関する、ますます普及してきている「ライフサイクルアプローチ」(LCA)によって影響を受ける。LCAの目的は、製品の「ゆりかごから墓場まで」の環境的な負荷を調べることである。LCAは、製品の耐用年数の延長のため、そして製造、使用、製品の取り扱いおよび廃棄に係る環境への不利益を最小限にするために最も必要な点を見出し、そのための変化を可能にするための道具である。高品質なベースオイルのより長いオイル交換間隔は、再生利用不可能な鉱物原油をもとにした原料の消費を減少させ、有害なオイル製品の有害な廃棄物の量を減少させることになる。

10

【 0 0 1 3 】

今日では、リサイクルされたオイルおよび潤滑油の製造における再生可能な原材料の使用は、しばしば興味の対象となる。炭化水素成分を製造するための、再生不可能な化石原材料に代わる再生可能な生物起源原料の使用は、化石原料が枯渇しており、それらの環境へのグリーンハウスエフェクト(GHG)が有害であるために望ましい。リサイクルされたオイルに関する問題は、高品質なベースオイルを得るための複雑な精製および再加工の工程を含む。さらに、機能的かつ大規模なリサイクルの物流システムの開発は高価である。

20

【 0 0 1 4 】

今までのところ、エステルは潤滑剤に使用される再生可能な生物由来のベースオイルタイプである。該エステルの使用は、チェーンソー用の油、バイオ油圧油、金属加工用油などのいくつかの特別な応用例に限られている。通常の自動車および工業用の潤滑剤の中で、エステルは主に添加剤として使用されている。値段の高さもまたエステルの使用を制限している。加えて、エンジンオイル製剤に使用されるエステルは、たとえ置換するエステルの化学的組成が原則的には完全に同様のものであったとしても、新しいエンジン試験をすることなしには他のエステルと交換することはできない。そのかわり、純粋な炭化水素骨格からなるベースオイルは互いが一部交換可能である。またエステルに関するいくつかの技術的な問題もある。極性化合物として、エステルは純粋な炭化水素より大きなシール膨張(seal-swelling)の傾向を有する。これは油圧応用におけるエラストマーに関連する多くの問題を生じる。加えて、エステルベースオイルはより容易に加水分解され、潤滑剤システム中に徐々に腐食をひきおこす酸を生成する。さらには、エステルに関するより大きな不利な点は、無極性の炭化水素ベースオイルのために開発された添加剤は、極性のエステルベースオイルには効果的でないことである。

30

【 0 0 1 5 】

FI100248には、植物油から該植物油のカルボン酸またはトリグリセリドの水素化によって中間の留分が製造され、直鎖状のノルマルパラフィンを生じる段階、続いて該n-パラフィンが異性化によって分岐のパラフィンを生成する段階の二段階を有する方法が示されている。水素化は330~450の温度範囲で、30barより高い圧力のもと、0.5~5 l/hである液体時間空間速度(LHSV)で行われた。異性化段階は200~500の温度で、加圧下、0.1~10 l/hのLHSVで行われた。

40

【 0 0 1 6 】

EP774451は脂肪酸または脂肪酸アルキルエステルの異性化のための方法を開示している。不飽和の脂肪酸または脂肪酸アルキルエステルの異性化は、クレイまたは他のカチオン触媒を用いて行われる。主生成物に加えて、原料油の2量体も得られる。蒸留後、不飽和の分岐の脂肪酸または脂肪酸アルキルエステルが生成物として得られる。

【 0 0 1 7 】

GB1524781は植物油からの炭化水素を製造するための方法を開示している。この方法では、植物油のフィード(feed)が触媒存在下、300~700の温度で3つの

50

区分に熱分解される。該方法で、ガス、ガソリン、およびディーゼル級の炭化水素が得られる。それらは分離され精製される。

【0018】

EP20997は、わずかな量の軽い留分を生じる、原油由来のワックス状の炭化水素の異性化を含む、ベースオイルを製造するための方法を開示している。この方法は、例えばワックス状の水素添加分解装置の残油からグループIIのベースオイルを製造するために使用されている。

【0019】

PAO製法は多くの特許文献で記載されている。US6,703,356は、一般的には原油ベースのエチレンより製造される1-アルケン単量体からのPAOベースオイルの製造において、大きな細孔結晶の触媒を用いる製法が開示されている。この特許文献は、一般的に原料として使用されるC10(1-デカン)またはC8~C12a-オレフィン混合物の代わりに、好ましくはC14~C18の高級a-オレフィン単量体の使用について記載している。a-オレフィンのオリゴマー化の後、続いて生成物は好ましい粘性の留分に蒸留され、続いて水素化によって飽和の「星形」パラフィンが生成する。

【0020】

US2005/0133408は、10重量%より多いシクロパラフィンを含み、モノシクロパラフィンのポリシクロパラフィンに対する割合が15より大きく、さらに0.3重量%未満の芳香族化合物を含むベースオイル組成物を開示している。該成分は、単離したフィッシュアトロブシェ合成から得られた、単離されたパラフィン系ワックスを、水素化異性化による脱ろうおよび最終的には水素化最終加工に付されることによって得られる。

【0021】

FI66899は、脂肪酸トリグリセドおよびそのポリマーの潤滑油のためのベースオイルとしての使用について記載している。最終生成物の二重結合およびエステル結合は、酸化および加水分解のため不安定である。該特許文献によるベースオイルは不飽和エステルを含んでいる。

【0022】

EP03396078は、生物由来成分を含むディーゼル燃料組成物を示している。該組成物は、植物、動物、または魚由来の生物原料から製造される少なくとも1つの成分、原油由来のディーゼル成分、および/またはフィッシャー-トロブシェ法からの留分、そして任意には酸素を含む成分を含む。

JP 01 056 792は、高分子量のポリブテンまたはポリイソブチレンを併用した、多くの分岐構造を有するC₃₀H₆₂の分子式で表される分岐した炭化水素であるスクワランを含む食品加工用潤滑剤について開示している。S.T.Gui, P.T.Cummings, H.D.Cochran, J.D.Moore, S.A.Guptaによる「直鎖状および分岐したアルカンの流動学の非平衡分子動力学シミュレーション」International Journal of Thermophysics, 449~459ページは、直鎖状および分岐した炭化水素の流動学のNEMDシミュレーションについて言及している。特に、C10(n-デカン、融解Tm=-30)、C16(n-ヘキサデカン、Tm=18)、C24(n-テトラコサン、Tm=52)、C25(10-n-ヘキシルノナデカン)およびC30スクワランについて研究されている。US 4 026 960は、精密機器(クロノメーター)のための潤滑剤として使用される、スクワランと非常に良く似た性質を有する2,7,10,15,18,23-ヘキサメチルテトラコサンについて開示している。

US 2004/230085は、脂肪酸または脂肪酸エステルなどの生物起源からのディーゼル級炭化水素の、水素化脱酸素化、続く水素化異性化による製造に関係している。

US 4,317,948は、転換反応によってアルファ-および分子内オレフィンから潤滑油を製造するための方法を示している。

【0023】

高品質な飽和ベースオイルまたはベースオイル成分を製造するための生物起源原料を含

10

20

30

40

50

むヘテロ原子の使用については、現在のところ報告はなされていない。

【 0 0 2 4 】

上記の教示を基に、生物由来のベースオイルおよびベースオイル成分の明らかな必要性があることがみてとれる。該オイルは、分岐のパラフィンを含み、さらにまた、ベースオイルとして最も高品質ベースオイルのための必要条件を満たし、環境に対する該オイルの影響は、消費者のため、および再生利用不可能な原料を節約するために、従来のものである。

【 発 明 の 開 示 】

【 0 0 2 5 】

本発明の目的は、新しいタイプのベースオイルまたはベースオイル成分を提供することである。

【 0 0 2 6 】

さらなる本発明の目的は、生物起源原料を基にしたベースオイルまたはベースオイル成分である。

【 0 0 2 7 】

さらなる本発明の目的は、生物起源原料を基にしたベースオイルまたはベースオイル成分であって、該ベースオイルまたは成分が A P I グループ I I + の、好ましくはグループ I I I のベースオイルのための要求品質を満たしているものである。

【 0 0 2 8 】

別の本発明の目的は、生物起源原料を基にした飽和ベースオイルまたはベースオイル成分を提供することであって、環境に対する該オイルまたは成分の影響は、消費者のため、および再生利用不可能な原料を節約するために従来の原油を基にしたオイルに比べ好ましい。

【 0 0 2 9 】

本発明による生物起源原料を基にしたベースオイルまたはベースオイル成分の特性は添付の請求項に規定されている。

【 0 0 3 0 】

発明の概要

本発明による生物起源原料を基にしたベースオイルまたはベースオイル成分は、従来方法によって得られる生成物の留分より狭い炭素数範囲を有する飽和の分岐の炭化水素を主に含む。該ベースオイルまたはベースオイル成分は、A P I グループ I I +、好ましくはグループ I I I の必要条件を満たしている。

【 0 0 3 1 】

本明細書において使用される、「飽和炭化水素」という用語は、パラフィン系およびナフテン系の化合物を指すが、芳香族化合物は含まない。パラフィン系化合物は分岐を有していても直鎖でもどちらでもよい。ナフテン系化合物は環状の飽和炭化水素、すなわちシクロパラフィンである。このような環構造を有する炭化水素は一般的に、シクロペンタンまたはシクロヘキサン由来である。ナフテン系化合物は1つの環構造（モノナフテン）、もしくは2つの独立した環構造（独立したジナフテン）、または2つの縮合した環構造（縮合ジナフテン）もしくは3つまたはそれ以上の縮合した環構造（多環式ナフテンまたはポリナフテン）を含む。

【 0 0 3 2 】

本明細書において、ケトン化とは、特に脂肪酸、対応するエステル、アルコール、アルデヒド、無水物、および金属塩を含むカルボン酸およびそれらの誘導体のケトン化反応を意味する。反応において、原料油の官能基が互いに反応し、ケトンを生成する。2つのカルボン酸のケトン化反応は、無水物の中間体を經由してケトンを生じ、水と二酸化炭素が反応から遊離される。酸無水物および金属塩の熱分解的ケトン化反応において、二酸化炭素が遊離される。アルコールおよびエステルの場合、ケトン化反応はアルデヒドを經由してティシチェンコエステルおよびさらにケトン、アルデヒドの場合、ティシチェンコエ

10

20

30

40

50

ステルを経由して、ケトンを生成する。後者のこれらの2つの反応において、一酸化炭素および水素が遊離される。

【0033】

本明細書において、ポリオールという用語は2つまたはそれ以上の水酸基を有するアルコールのことを指す。

【0034】

本明細書において、炭素数の範囲とは、最終生成物中の最も大きい分子および最も小さい分子の炭素数の違いに1を足したものを表している。

【0035】

本明細書において、脂肪酸は生物由来のカルボン酸であって、炭素数がC1より大きいものを指している。

10

【0036】

本明細書において、圧力は通常の大気圧に比したゲージ圧を指している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0037】

ここで驚くべきことに、少なくともC18の炭素数を有する分岐の飽和炭化水素を含む、飽和の高品質なベースオイルまたはベースオイル成分が、生物起源材料から製造される。該オイルまたは成分は、定性的にAPIグループII+の、好ましくはグループIIIのベースオイルに対応している。本発明による生物由来のベースオイルまたはベースオイル成分の蒸留範囲(ASTM D 2887)は250を超えており、炭素数範囲および沸点範囲は極めて狭く、さらにまた、粘度指数が極めて高いが同時に低温特性が良好である。本発明による生物由来のベースオイルまたはベースオイル成分は少なくとも90重量%の飽和炭化水素を含み、直鎖状パラフィンの割合は10重量%未満である。

20

【0038】

本発明のベースオイルまたはベースオイル成分の炭素数範囲の幅は、一般的には9炭素未満である。一般的な炭素数範囲および本発明のベースオイルの一般的な構造が下記の表2に示されており、最も一般的な炭素数が太字で示されている。

【0039】

本発明のベースオイルまたはベースオイル成分の炭素数および炭素数範囲は、原料油として用いられる生物材料、さらにまた、製造方法に依存している。表2の構造の例において、C16/C18フィードからケトン化によって製造されたベースオイル成分1および2の炭素数範囲は、一般的にはC31~C35であり、C16/C18フィードから縮合によって製造されたベースオイル成分3の炭素数範囲は、一般的にはC32~C36である。これらはともに、5つの炭素原子の最も一般的な炭素数分布を表している。ただ一種類の脂肪酸鎖長を含む原料油は、結果として極めて狭い炭素数範囲を生じる。

30

【0040】

表2に示されている、本発明の生物由来ベースオイル成分は、下記に記載される方法によって製造される。

1. トール油脂肪酸が異性化されて分岐の生成物を生じ、続いてケトン化および最終的に水素化される。

40

2. パーム油酸性留分がケトン化され、続いて水素化および最終的に異性化される。

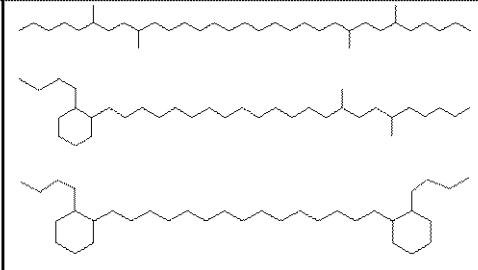
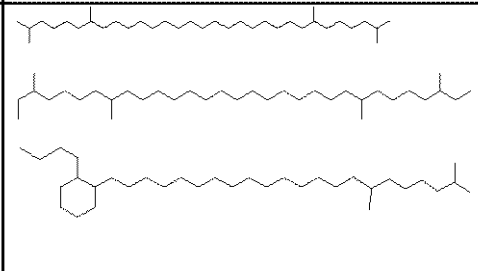
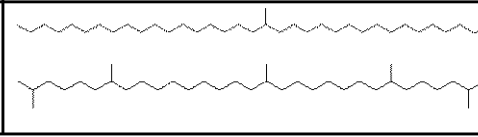
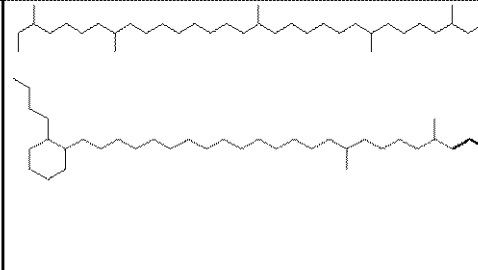
3. パーム油C16脂肪酸蒸留分が縮合され、続いて水素化および最終的に異性化される。

【0041】

【表 2】

表2

生物由来のベースオイル／ベースオイル成分の構造

ベース オイル	FIMSによる炭素数%	構造
1	C31/C33/C35 非環式化合物 約25% モノナフテン 約50% ジナフテン 約25%	
2	C31/C33/C35 非環式化合物 約90% モノナフテン 約10%	
3	C32/C34/C36	
	非環式化合物 約90% モノナフテン 約10%	

10

20

30

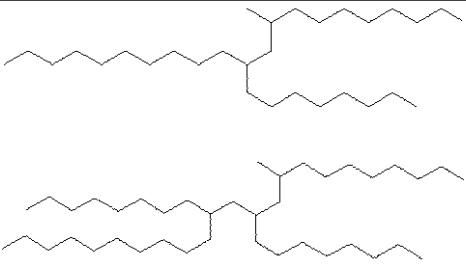
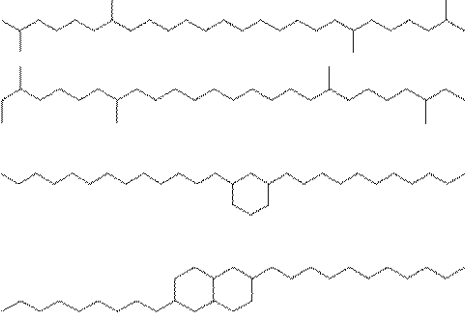
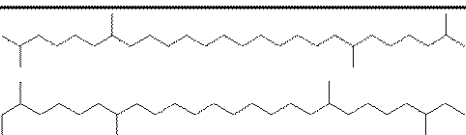
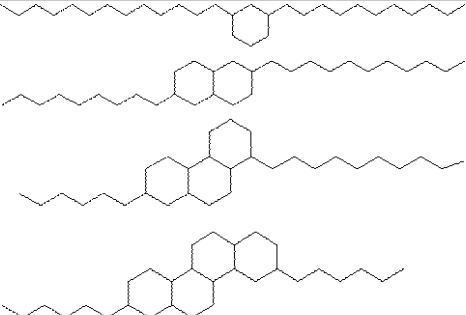
【0042】

表3において、類似の粘度指数を有する、鉱物ベースの既知の合成炭化水素の炭素数および想定される一般的な構造が示されている。炭素数範囲はFIMS分析によって決定される。ナフテンの構造は化合物の群の一般的な例である。

【0043】

【表3】

表3
公知のベースオイルの一般的な構造

ベースオイル	FIMSによる炭素数%	構造
1 PAO C10	C30 約80% + C40 約20%	
2 軟ろう (SW)	C25-C35 非環式化合物 約70% モノナフテン 約25% ジナフテン 約5%	
3 VHVI	C25-C35 非環式化合物 約40%	
	モノナフテン 約35% C25-C35 ジナフテン 約15% その他のナフテン 約10%	

【0044】

表3の製品は、一般的に次のように製造される。

1. PAO C10は1-デカンから均一触媒を用いて、オリゴマー化によって製造される。
2. SWは鉱物油ベースの軟ろう留分の異性化生成物である。
3. VHVIは鉱物油由来の、水素化分解および異性化されたベースオイルである。

【0045】

飽和炭化水素はFIMS（電解イオン化質量分析）法を用いて炭素および水素原子によって次のように分類される。

- 1 $C(n) \cdot H(2n+2)$ パラフィン
- 2 $C(n) \cdot H(2n)$ モノナフテン

- 3 $C(n) \cdot H(2n - 2)$ ジナフテン
 4 $C(n) \cdot H(2n - 4)$ トリナフテン
 5 $C(n) \cdot H(2n - 6)$ テトラナフテン
 6 $C(n) \cdot H(2n - 8)$ ペンタナフテン

【0046】

表2および3において、割合(％、FIMSによる)は該方法によって決定される化合物のグループを指す。

【0047】

分子構造に関して、表2および3に示すように、本発明のベースオイルまたはベースオイル成分は、先行技術の製品とは異なっている。先行技術のPAOベースオイルは、主に長鎖(>4炭素)アルキル分岐を含んでいる(表3の構造1)。先行技術のSW異性化製品(表3の構造2)では、一般的に、炭化水素骨格の末端に短鎖が存在する。本発明のベースオイルまたはベースオイル成分は、顕著に多くの量のモノナフテンおよび縮合したナフテンもまた含む。

【0048】

異性化が、脂肪酸骨格(表2の構造1)の二重結合に基づいて行われる場合、生成物の炭化水素鎖内に1~4炭素数のアルキル分岐が存在する。分岐した成分は、分岐位置に関して異なっている異性体の混合物である。

【0049】

炭化水素鎖内の分岐は、鎖の末端の分岐に比べて著しく流動点を低下させる。分岐の位置に加えて、分岐の数も流動点に影響する。流動点は分岐の数が増えると低下するが、同時に、粘度指数も減少させる。粘度指数と流動点との間の理想的な相関は、炭化水素主鎖にただ少数の分岐が存在する場合に得られることが知られている。本発明の生成物では、比較的多くの割合の異性化された分子が30より多い炭素原子を含んでいる。このような高分子量化合物は、一般的には流動点(PP)が-20未満に低下した場合においても高いVIを示す。

【0050】

多環の芳香族化合物の加熱分解および水素化の結果として、先行技術のVHVI生成物には3~5環を有する縮合ポリナフテン(表3の構造3)もまた存在してよいが、本発明の生成物中には存在していない。最も良好なPP-VI相関は、正しい位置での理想的な数の分岐によって達成される。

【0051】

水素化脱酸素化されたケトンからのパラフィンワックスの異性化によって得られた本発明の生成物(表2の構造2)は、炭化水素鎖の末端により少ない量のメチル分岐および炭化水素骨格内により多くのメチルまたはエチル分岐を有する枝分かれ構造を有する生成物である。該ベースオイルは、一般的にはいくつかのモノナフテンを含むが、縮合したジナフテンまたはポリナフテンは含まない。該モノナフテンは脂肪酸の炭素鎖の二重結合の反応または異性化反応の結果として生成するので、芳香族化合物の水素化および鉱物油中のポリナフテンの加熱分解によって得られるナフテンからの構造とは異なっている。

【0052】

アルドール縮合、アルコール縮合(ゲルベ反応)またはラジカル過程のいずれかの縮合反応を用いて得られた生成物は、炭化水素主鎖の中心にメチル分岐を含む(表2の構造3)。生成物は、該オイルが一般的に、主に鎖の末端に分岐を有している先行技術のVHVIおよびSW異性化生成物(表3の構造3および2)とは異なっている。

【0053】

本発明のベースオイルまたはベースオイル成分は、生物起源材料から製造される製品を含み、該製品は、ガスクロマトグラフィ(GC)アッセイによって測定されるように、10重量%未満、好ましくは5重量%未満および特に好ましくは1重量%未満の直鎖状パラフィンを含み、少なくとも90重量%、好ましくは少なくとも95重量%、および特に好ましくは少なくとも97重量%および最も良好には99重量%の飽和炭化水素を含む。

【 0 0 5 4 】

F I M S 分析に基づき、本発明の製品は 5 ~ 5 0 %、好ましくは 5 ~ 3 0 % の、特に好ましくは 5 ~ 1 5 % の、そして最も良好には 5 ~ 1 0 % のモノナフテンを含む。そして、F I M S の測定により、製品は 0 . 1 % 未満の多環式ナフテンを含んでいる。

【 0 0 5 5 】

該ベースオイルまたはベースオイル成分としては、A S T M D 2 2 7 0 によって決定される V I が 1 1 5 より大きく、好ましくは 1 3 0 より大きく、特に好ましくは 1 4 0 より大きく、そして最も良好には 1 5 0 より大きい値であり、同時に流動点は、- 9 を超えず、好ましくは - 1 2 を超えず、および特に好ましくは - 1 5 を超えないものである (A S T M D 5 9 5 0)。

10

【 0 0 5 6 】

低温の動粘性係数、C C S - 3 0 は、該ベースオイルまたはベースオイル成分としては、 $29.797^*(KV100)^{2.7848}$ c P 以下、好ましくは $34.066^*(KV100)^{2.3967}$ c P 以下であり、A S T M D 5 2 9 3 の方法によって測定された C C S - 3 5 は $36.108^*(KV100)^{3.069}$ c P 以下、好ましくは $50.501^*(KV100)^{2.4918}$ c P 以下であり、流動点 (A S T M D 5 9 5 0) は - 9 より低く、好ましくは - 1 2 より低く、特に好ましくは - 1 5 より低いものである。

【 0 0 5 7 】

該ベースオイルまたはベースオイル成分のために、生成物の揮発度は、K V 1 0 0 の値が 3 c S t から 8 c S t であって、D I N 5 1 5 8 1 - 2 の方法 (Mathematical Noack method based on ASTM D 2887 GC distillation) によって決定され、 $2271.2^*(KV100)^{-3.5373}$ 重量 % 以下である。

20

【 0 0 5 8 】

本発明のベースオイルまたはベースオイル成分の炭素数範囲は、F I M S によって測定されるように、9 炭素数以下、好ましくは 7 炭素数以下、特に好ましくは 5 炭素数以下、および最も良好には 3 炭素数以下である。約 5 0 重量 % より多い、好ましくは 7 5 重量 % より多い、および特に好ましくは 9 0 重量 % より多いベースオイルが、この狭い炭素数分布に属している炭化水素を含む。

【 0 0 5 9 】

本発明のベースオイルまたはベースオイル成分の蒸留範囲は、1 5 0 以下、好ましくは 1 0 0 以下、特に好ましくは 7 0 以下、そして最も良好には 5 0 以下である (A S T M D 2 8 8 7 の方法によって決定される、蒸留点 D 1 0 および D 9 0)。

30

【 0 0 6 0 】

本発明の該ベースオイルまたはベースオイル成分の硫黄の含有量は、A S T M D 3 1 2 0 の方法で測定されるように、3 0 0 p p m 未満であり、好ましくは 5 0 p p m 未満、および特に好ましくは 1 p p m 未満である。

【 0 0 6 1 】

本発明の前記ベースオイルまたはベースオイル成分の窒素含有量は、A S T M D 4 6 2 9 の方法で測定されるように、1 0 0 p p m 未満であり、好ましくは 1 0 p p m 未満、および特に好ましくは 1 p p m 未満である。

40

【 0 0 6 2 】

該ベースオイルまたはベースオイル成分は、再生可能な原料の使用を示していると考えられる炭素¹⁴C 同位体を含む。一般的には、完全に生物由来である生成物中の全炭素量に対する¹⁴C 同位体量は少なくとも 1 0 0 % である。炭素¹⁴C 同位体含有量 (割合) は 1 9 5 0 年の大気中の放射性炭素 (炭素¹⁴C 同位体) 含有量に基づいて決定される (A S T M D 6 8 6 6)。本発明によるベースオイルの¹⁴C 同位体含有量は生物由来成分以外の他の成分が生成物の加工に使われる場合より低い。該割合は、しかしながら、5 0 % より多く、好ましくは 9 0 % より多く、特に好ましくは 9 9 % より多い。この方法によれば、生物由来のベースオイルの量が低い場合でさえも、それは他のタイプの炭化水素ベースオイル中で検知されうる。

50

【 0 0 6 3 】

本発明のベースオイルまたはベースオイル成分は生物起源材料からの原料油から合成され、本明細書中では、生物由来材料と呼ばれる。該生物由来材料は次よりなる群から適切に選択される。

【 0 0 6 4 】

a) 植物性脂肪、油、ワックス；動物性脂肪、油、ワックス；魚脂肪、油、ワックス、および

b) 植物性脂肪、植物油、植物ワックス、動物性脂肪、動物油、動物ワックス、魚脂肪、魚油、魚ワックス、およびそれらの混合物から加水分解、酸性エステル交換または熱分解反応によって得られる、脂肪酸または遊離脂肪酸、および

c) 植物性脂肪、植物油、植物ワックス、動物性脂肪、動物油、動物ワックス、魚脂肪、魚油、魚ワックス、およびそれらの混合物からエステル変換によって得られるエステル、および

d) 遊離の脂肪酸、植物性脂肪、植物油、植物ワックス、動物性脂肪、動物油、動物ワックス、魚脂肪、魚油、魚ワックス、およびそれらの混合物からけん化によって得られる脂肪酸金属塩、および

e) 植物性脂肪、植物油、植物ワックス、動物性脂肪、動物油、動物ワックス、魚脂肪、魚油、魚ワックス、およびそれらの混合物からの脂肪酸無水物、および

f) 植物、動物および魚由来の遊離脂肪酸とアルコールとのエステル化によって得られるエステル、および

g) 植物性脂肪、植物油、植物ワックス、動物性脂肪、動物油、動物ワックス、魚脂肪、魚油、魚ワックス、およびそれらの混合物から、脂肪酸の還元生成物として得られる脂肪族アルコールまたはアルデヒド、および

h) 食品用脂肪および油の回収物、および遺伝子工学によって得られる脂肪、油およびワックス、および

i) 前記出発材料の混合物

【 0 0 6 5 】

生物由来材料はまた、藻類および昆虫由来の対応する化合物も、糖質から製造されるアルデヒドおよびケトン由来の材料と同様に含む。

【 0 0 6 6 】

生物由来の材料として適切な例は、バルチックニシン油、サーモン油、ニシン油、ツナ油、アンチョビ油、いわし油、およびさば油のような魚油、菜種 (rapeseed oil) 油、菜種油 (colza oil)、キャノーラ油、トール油、ヒマワリ種子油、大豆油、コーン油、大麻油、オリーブ油、綿実油、からし油、ヤシ油、ピーナッツ油、ヒマシ油、ジャトロファ種油、パーム核油、およびココナッツ油などの植物油、そしてさらに、適切なものは、ラード、獣脂、などの動物脂肪、また食品用脂肪およびオイルの廃棄物ならびに回収物、遺伝子工学によって得られた脂肪、油、およびワックスである。脂肪と油に加えて、生物由来の適切な材料は、カルナバろう、オリコーリ (ouricouri) パームワックス、ホホバオイル、カンデリラろう、エスパルトろう、日本ろう、そしてぬか油といった植物ワックスのみならず、みつろう、中国ろう (昆虫ワックス)、セラックろう、ラノリン (羊毛脂) といった動物ワックスを含む。

【 0 0 6 7 】

生物由来材料はまた、脂肪酸および/または脂肪酸エステルおよび/またはそれらの金属塩、または生物由来材料のクロスリンク化合物を含む。該金属塩は、一般的にはアルカリ土類金属またはアルカリ金属塩である。

【 0 0 6 8 】

少なくとも 18 の炭素数を一般的に有する炭化水素を含む、本発明のベースオイルまたはベースオイル成分は、結果として材料分子の炭素鎖をベースオイルに必要な水準 (> C 18) まで延長する方法によって、生物由来材料から製造されうる。適切な方法は、フィード分子の機能性を基準にした反応を意味している縮合反応に基づく方法であって、その

10

20

30

40

50

方法が、還元、エステル交換、加水分解、転換、脱カルボン酸化、脱カルボニル化、異性化、脱ろう、水素化および最終加工または反応のうちなくとも1つと組み合わせて用いられる方法を含む。縮合反応は例えば、脱カルボン酸的縮合(ケトン化)、アルドール縮合、アルコール縮合(ゲルベ反応)、ならびに二量化、三量化、オリゴマー化、およびラジカル反応を含む二重結合での反応などを含む。炭化水素、好ましくは飽和炭化水素は、生物由来材料の加工による生成物として得られ、続いて、必要な場合には、最終生成物を得るために蒸留による該炭化水素の分留が行われる。

【0069】

ケトン化反応に基づく方法では、脂肪酸の酸基が互いに反応しケトンを生成する。ケトン化はまた、脂肪酸エステル、脂肪酸無水物、脂肪族アルコール、脂肪族アルデヒド、天然ワックス、および脂肪酸の金属塩を用いて行われる。得られたケトン還元されパラフィンを生成し、続いて最終生成物の低温特性を改善するために異性化される。異性化は、分岐の原料油がケトン化に付される場合には随意的である。ケトン化段階では、ジカルボン酸またはジオールを含むポリオールが、脂肪酸のみが用いられる場合よりも長い鎖延長を可能にするために原料として用いられてもよい。該場合では、ポリケトン分子が得られ、モノケトンと同様の方法で加工される。ケトン化反応において、圧力は0~10MPaの間であり、温度は100~500の間、そしてさらに、担持された金属酸化物触媒が使用され、該金属は、好ましくはモリブデン、ニッケル-モリブデン、マンガン、マグネシウム、カルシウム、またはカドミウムであり、担体としてシリカ、および/またはアルミナが用いられる。特に好ましくは、金属酸化物中の金属は、担体なしの触媒中のモリブデン、マンガン、および/またはマグネシウムである。

【0070】

アルドール縮合反応において、アルデヒドおよび/またはケトンが炭化水素蒸気の炭素数を実質的に増加するために縮合される。好ましくは飽和のアルデヒドが原料油として用いられる。製法において、分岐の不飽和のアルデヒドまたはケトンが得られる。触媒は好ましくは、NaOH、KOHまたはCa(OH)₂のようなアルカリまたはアルカリ土類金属水酸化物であり、温度は80~400で、好ましくは、より低い温度がより小さい分子量フィードに用いられ、より高い温度がより大きい分子量フィードに用いられる。均一系反応で使用される触媒の量は1~20重量%の間で様々であるが、好ましくは1.5~19重量%である。

【0071】

アルコール縮合反応において、特にゲルベ反応において、アルコールが炭化水素蒸気の炭素数を実質的に増加するために縮合され、従ってアルコールの縮合反応で、モノヒドロキシおよびポリヒドロキシアルコールから分岐の一官能基および分岐のポリ官能基のアルコールが得られる。飽和アルコールが好ましくは原料油として用いられる。アルカリおよびアルカリ土類金属の水酸化物およびアルコキシド、または金属酸化物などのゲルベ反応の公知の触媒が、共触媒と組み合わせて、反応の触媒として用いられる。反応中使用される触媒の量は、1~20重量%、好ましくは1.5~19重量%の間で様々である。適切な共触媒は、クロム(III)、マンガン(II)、鉄(II)、コバルト(II)、または鉛(II)の塩、または酸化第二スズまたは酸化亜鉛、水またはアルコールに可溶性の塩、好ましくは硫酸塩を含む。共触媒は0.05~1%の間で、特に好ましくは0.1~0.5重量%の間で様々に用いられる。共触媒として働く酸化亜鉛とともにアルカリ金属の水酸化物が望ましくは反応中で用いられる。アルコールの縮合反応による鎖延長は200~300で、好ましくは240~260で、反応混合物中に存在するアルコールによって与えられる蒸気圧下で行われる。水が反応中に遊離され、該水は継続的に分離され続ける。

【0072】

ラジカル反応では、飽和カルボン酸の炭素鎖が、アルファオレフィンを用いて延長される。ラジカル反応段階では、飽和カルボン酸およびアルファオレフィンをモル比が1:1の割合で含む原料油が、100~300で、好ましくは130~260で、反応混合

10

20

30

40

50

物中によって与えられる蒸気圧下、アルキル過酸化物、過酸化エステル、過酸化ジアシルまたは過酸化ケタール触媒の存在下で行われる。反応で用いられる触媒の量は、1～20重量%、好ましくは1.5～10重量%である。分岐のカルボン酸が反応生成物として得られる。

【0073】

カルボン酸の電気化学的合成において、特に植物油中の脂肪酸が初めに抽出され、続いてそれらを、電気化学的酸化のための電解質溶液を調整するために、カルボン酸を中和するための10～20重量%の水酸化カリウムを含むメタノールまたはメタノール水溶液に溶解させることによってカルボン酸の塩を得る。塩は、コルベ合成として知られる反応によって長鎖の炭化水素に変換される。得られた生成物の炭素数は、ケトン化反応を用いて得られた生成物に比べ1炭素少ない。

10

【0074】

炭素鎖延長段階から得られた生成物の炭化水素（パラフィン）への還元が、水素化によって行われ、よって、酸素原子による極性が除去され、さらにまた、酸化安定性が二重結合を飽和することによって改善された。水素化において、鎖延長反応の生成物と水素ガスが一般的には1～15 MPaの間の圧力、150～400の温度で水素化反応器に通される。水素化段階において、担体上の元素周期系の第VII族および/または第VIA族の金属を含む特別な金属が用いられうる。水素化触媒は一般的には、担持されたPd、Pt、Ni、Ru、Rh、NiMoまたはCoMo触媒であり、担体は活性化された炭素、アルミナおよび/またはシリカである。還元の後、メチル分岐を有するパラフィン系ワックスが他のフィードからは得られるが、分岐を有さないフィード成分のケトン化からは得られない。

20

【0075】

上記に記載の方法を用いて生物由来材料から製造された製品は主に、飽和炭化水素およびそれらの混合物を含む。それらは、それらがベースオイルの好ましい特性であるのかによって、ベースオイルとしておよびベースオイルを製造するための成分として用いられうる。APIグループII+、好ましくはグループIIIの高品質のベースオイルまたはベースオイル成分が製品として得られ、該ベースオイルまたはベースオイル成分は、特に高品質な潤滑油、ホワイトオイル、プロセス油、および金属加工用流動体のための油を製造するために適しているものである。

30

【0076】

本発明の利点

本発明のベースオイルまたはベースオイル成分は、対応する粘度クラスの従来の炭化水素オイルに比べて優れた技術的特徴に恵まれている。狭い蒸留範囲は、生成物が初めの軽い留分（平均より明らかに軽い分子を意味する）を含んでないことを示しており、それは生成物の低減された揮発性によって見ることができる。これは、より少ないオイル消費を結果として生じ、実際の応用においてその排出を減らす。より重い成分を含む「テイル（tail）」（平均よりも明らかに重い分子を意味する）もまた生成物から除かれている。これは生成物の非常に良好な低温特性を結果として生じている。

【0077】

本発明のベースオイルまたはベースオイル成分については、炭素数および沸点の範囲は原料油成分の選択によって好ましい範囲に調整される。先行技術のベースオイルでは、沸点範囲は、好ましい動的粘性を有する留分を得るように、生成物を蒸留することによって調整される。潤滑剤は、狭い炭素数の分布およびそれゆえ狭い蒸留範囲を有するベースオイルであることが好ましい。そうすれば、ベースオイルは異なる条件下で同じように作用する類似のサイズの分子を含むことになる。

40

【0078】

本発明のベースオイルまたはベースオイル成分は、主に異性化されたパラフィンからなり、残りはモノナフテンであり、さらに少ない量の縮合していないジナフテンである。モノナフテン化合物および縮合していないジナフテンもイソパラフィンと同様の物性を有す

50

る。先行技術の生成物である縮合したナフテンは、より低いV Iおよび不良な温度粘性特性ならびにより不良な酸化安定性を有する。

【0079】

本発明のベースオイルまたはベースオイル成分において、生成物の高いV Iは、実際には、一般的に潤滑油組成物に使用される粘度指数改良剤V I Iの量を減少させることができることを意味している。一般的に、例えばエンジンオイルでは、V I I成分はエンジン中のデポジットの主たる原因である。加えて、V I Iの量を減らすことは、製剤の費用において顕著な節約となる。

【0080】

原油由来の従来生成物とは逆に、硫黄、窒素、また芳香族化合物は、本発明のベースオイルまたはベースオイル成分には全く存在しないので、消費者が油または油霧にさらされるような用途においてより安全に使用されることができる。さらに、本発明による生成物の抗酸化剤および流動点降下剤に対する反応は非常に高く、従って、該ベースオイルから製造された潤滑油の耐用年数の延長、およびより低い温度でのそれらの使用を可能にしている。

【0081】

エステルまたはヘテロ原子を含む他のベースオイルと比較して、本発明のベースオイルまたはベースオイル成分は加水分解に対してより安定である。すなわち、それは高湿度な条件下で、容易には分解せず、腐食性の酸を遊離しない。本発明のベースオイルはまた、より反応性に富むエステルのベースオイルに比べ、化学的により安定であり、さらには、その酸化反応安定性は、生物由来の不飽和脂肪酸から得られるエステルベースオイルに比べて改善されている。

【0082】

エステルに比べ、本発明の無極性のベースオイルまたはベースオイル成分は、原油由来である従来炭化水素ベースオイル成分、フィッシャー-トロプシェ法から得られるベースオイル成分、および潤滑油添加剤とより混合可能である。さらに、エステルがもつシーリング剤などのエラストマーに関するいかなる問題もない。

【0083】

本発明のベースオイルまたはベースオイル成分の利点は、それがA P IグループI I +、好ましくはA P IグループI I Iによるベースオイルとしての必要条件を満たしており、同じベースオイルの交換法則に従って、A P I分類の他のベースオイルのように自動車エンジンオイル組成物中に使用されうるという事実を包含していることである。

【0084】

本発明のベースオイルまたはベースオイル成分は、再生可能な天然原料由来であり、それは製品の¹⁴C同位体量から分析可能である。

【0085】

本発明によって、再生可能な生物由来原料は、高品質な飽和炭化水素のベースオイルまたはベースオイル成分のための材料の完全に新しい資源になっている。また、グリーンハウス効果に寄与している二酸化炭素排出は、再生不可能な資源の代わりに再生可能な原料を用いることで削減されうる。

【0086】

本発明はここで続く実施例によって例示されるが、本発明の範囲を制限しようとするものではない。

【実施例】

【0087】

実施例1~5において、長鎖のパラフィン系炭化水素が、酸素を含む生物由来材料からケトン化に基づいた方法によって製造される。製品は、混合に関する制限がなく、ベースオイルまたはベースオイル成分として良く適しており、さらにまた製品は潤滑油添加剤と混合可能である。実施例6では、従来鉱物ベースオイル中の生物起源のベースオイルの割合の検知が示されている。表4は、実施例1~5において製造された生物由来原料のべ

10

20

30

40

50

ースオイル成分の特性を示しており、表5は先行技術の製品の特性を示している。

【0088】

実施例1

ステアリン酸留分からの炭化水素成分の製造

植物油の混合物(アマニ油、大豆油、ヒマワリ油、菜種油)が加水分解されて、脂肪酸が炭素数による生成物留分を得るために蒸留された。フィードとして用いられた脂肪酸留分の二重結合が選択的に前水素化された。このように得られたステアリック酸留分($C_{17}H_{35}COOH$)が、生物由来原料を基にしたパラフィン系ディーゼル燃料で希釈された。混合物中のステアリン酸含有量は31重量%であった。原料油は管状反応器中で継続的にMnO₂触媒を用いてケトン化された。反応器の温度は370℃であり、WHSVは3であ

10

【0089】

水素化段階で得られた該ステアロン/希釈液混合物が、高圧のパール反応器中で、乾燥し活性化されたNiMo/Al₂O₃触媒を用いて、直鎖状のパラフィンを得るために水素脱酸素化された。ケトンは330℃で5MPaの圧力下、300rpmで攪拌されながらサンプルのIRスペクトルでケトンのピークが存在しなくなるまで水素化された。ステアリン酸は、結果C35直鎖状パラフィンとなった。

【0090】

ケトンから得られた直鎖状パラフィンワックスは、ベースオイルクラスの分岐のパラフィンを得るために、Ptモレキュラーシーブ/Al₂O₃触媒を用いて、異性化された。上記で得られたパラフィン/希釈液の混合物は前加熱され、340℃で3MPaの水素圧下、PPが-6になるまで異性化された。最終的に、軽い留分は生成物から真空蒸留され、つづいて珪藻土を通する過によりパラフィン系生成物が最終処理された。

20

【0091】

実施例2

パーム油由来の脂肪酸からの炭化水素成分の製造

パーム油は加水分解され、そして二重結合が選択的に前水素化された。水素化の後、脂肪酸成分は、全て重量%で、C14 1%、C16 44%、C18 54%およびC20 1%であった。脂肪酸は実施例1同様ケトン化され、ケトン化に続いて、蒸留により溶媒が除去された。

30

【0092】

水素化段階で、上記で得られたケトン混合物が、パール反応器中で、乾燥し活性化されたNiMo/Al₂O₃触媒を用いて、直鎖状のパラフィンを得るために水素脱酸素化された。ケトン混合物は340℃で3.3MPaの圧力下、300rpmの速度で攪拌されながら水素化された。パーム油は、結果として直鎖状パラフィンとなった。

【0093】

水素化によって、ケトン混合物から得られたn-パラフィンワックスは、ベースオイルの粘性クラスの分岐のパラフィンを得るために、パール反応器中、340℃、3MPaの水素圧下、Ptモレキュラーシーブ/Al₂O₃触媒を用いて、PPが-15未満になるまで異性化された。最終的に、軽い留分は減圧下蒸留により除去された。

40

【0094】

実施例3

脂肪酸メチルエステルからの炭化水素成分の製造

精製された動物性脂肪がメタノールを用いて、70℃、0.1MPaの圧力の下、アルカリ性条件下、2段階でエステル交換され、従って、脂肪酸メチルエステルが得られた。反応混合物は酸および水で洗浄することにより精製された。最終的に、脂肪酸メチルエステルの混合物は乾燥された。

【0095】

脂肪酸メチルエステルの混合物は、生物起源のパラフィン系の生物由来ディーゼルによ

50

って希釈された。得られた、原料油の脂肪酸メチルエステルの含有量は30重量%であって、実施例1に開示されているように管状反応器内で継続的にケトン化された。飽和および不飽和ケトンの両方が従って生成物として得られた。

【0096】

水素化段階で、上記で得られたケトン混合物が、実施例2同様にパール反応器中で水素化された。また異性化が実施例2同様に行われた。

【0097】

実施例4

トール油ベースの異性化された脂肪酸からの炭化水素成分の製造

蒸留されたトール油からの脂肪酸混合物が、パール反応器中、モルデナイト触媒を用いて異性化された。Hモルデナイトゼオライトは触媒として作用し、反応混合物の全重量の3重量%の量の水が使用された。

【0098】

混合物は窒素でパージされた。異性化の温度は280度であり、窒素圧は2.0MPaであり、そして攪拌速度は300rpmであった。触媒はろ過により除去され、続いて酸の単量体が生成物から減圧蒸留により得られた。

【0099】

酸単量体の二重結合は、パール反応器中Pd/C触媒を用いて選択的に水素化された。水素化は150、1.8MPaの水素圧で行われた。直鎖状の脂肪酸は、倍量のヘキサンを添加することによって混合物から除去され、続いて、混合物を-15に冷却し、析出した結晶をろ別した。最終的に、溶液がイソステアリン酸の留分から蒸留によって除去された。

【0100】

イソステアリン酸留分は、生物由来のパラフィン系ディーゼル燃料を用いて、30重量%と70重量%の比に希釈された。原料油は、継続的に管状反応器内でMnO₂触媒を用いてケトン化された。反応器の温度は370、WHSVは1.7であった。異性化されたケトンの混合物が従って生成物として得られた。

【0101】

水素化段階において、このようにして得られたケトン混合物が、パール反応器中、実施例2同様に水素化された。溶媒は最終生成物から減圧下蒸留により除去された。その後、n-パラフィンが生成物から溶剤脱ろう法によって抽出され、そして最終的に、珪藻土を通する過によりパラフィン系生成物が最終処理された。

【0102】

実施例5

トール油ベースの異性化された脂肪酸およびジカルボン酸からの炭化水素成分の製造

実施例4によって製造されたイソステアリン酸留分およびC6ジカルボン酸(アジピン酸)が、モル比1:3の割合で混合された。フィード混合物は、パール反応器中でMgO触媒を用いてケトン化された。酸混合物は340で、300rpmの攪拌速度を用いてケトン化された。

【0103】

水素化段階において、このようにして得られたケトン混合物が、パール反応器中、実施例1同様に水素化され、軽い留分は最終生成物から減圧下蒸留により除去された。生成物として、他の実施例に比べて、より長い鎖を有する分岐のパラフィンが得られた。

【0104】

実施例1~5の要約

実施例1~5の通りの手順で、ベースオイル成分は、他の植物、魚、動物または食品用脂肪および油の回収物(例えば揚げ物の油)、またはエステル、または該脂肪および油の脂肪酸由来の石鹼、または対応するアルコールおよび遊離の脂肪酸からもまた製造されうる。炭化水素成分はまた、脂肪酸およびアルコールからなる天然ワックスから、同様な手順によって製造されうる。他方、対応するアルコールは、例えばRu/C触媒を用いて脂

10

20

30

40

50

肪酸から製造され、そして該アルコールが、脂肪酸と従来法でエステル化されうる。炭素数 C 3 6 のエステルがケトン化のためにこのように得られ、一方、天然ワックスは一般的に C 3 8 ~ C 4 6 である。

【 0 1 0 5 】

実施例 6

植物油由来の C 1 6 アルコールからの炭化水素成分の製造

縮合反応のため、200 g の C 1 6 脂肪酸、塩化パラジウム (5 p p m パラジウム) および 1 2 g のナトリウムメトキシドがパール反応器に秤取された。混合は 2 5 0 r p m、温度は 2 5 0 に、圧力は 0 . 5 M P a に調整された。緩やかな窒素パージが反応から遊離される水を取り除くために維持された。反応は G C 分析で縮合したアルコールの量が安定化されるまで行われた。反応後、生成物は塩酸によって中性にされ、水で洗浄され、塩化カルシウムで乾燥された。

10

【 0 1 0 6 】

次の H D O 段階では、上記で得られた縮合されたアルコールが高圧のパール反応器中で、乾燥し活性化された N i M o / A l ₂ O ₃ 触媒を用いて水素脱酸素化され、メチル分岐を有するパラフィンが得られた。アルデヒドは 3 4 0 で 5 M P a の圧力下で、3 0 0 r p m で攪拌されながらアルコールのピークが F T I R スペクトルで検知されなくなるまで水素化された。メチル分岐を有するパラフィンの流動点は 6 9 であった。

【 0 1 0 7 】

上記で得られた C 3 2 パラフィンが、パール反応器中で還元された P t モレキュラーシーブ / A l ₂ O ₃ 触媒を用いて異性化され、ベースオイルクラスの分岐パラフィンを得た。前加熱されたパラフィンは、3 4 0 で 3 M P a の水素圧下、流動点が - 1 5 未満になるまで水素化された。最終的に、軽い留分は減圧下で生成物から蒸留された。縮合され、水素化脱酸素化され、そして水素化異性化されたベースオイルの特性は表 3 に示されている。

20

【 0 1 0 8 】

同様な炭化水素化合物が、同様に、他の縮合反応によっておおよびラジカル反応で製造されうる。

【 0 1 0 9 】

【表4】

表4

実施例1～6にて製造された生成物の特性

分析	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	方法
KV100 (cSt)	5.2	4.3	5.8	6.5	16.4	4.3	ASTM D445
KV40 (cSt)	23.0	18.3	27.7	34.0	150.5	18.2	ASTM D445
VI	164	153	159	148	115	145	ASTM D2270
流動点 (°C)	-6	-21	-18	-12	-12	-26	ASTM D5950
GC 蒸留温度 (°C)							ASTM D2887
10 %	419	375		455		390	
50 %	475	457		481		444	
90 %	486	474		497		455	
GC-ノアク (重量%)	5.8	12.5		4.2		11.1	DIN 51581-2
分子分布 (重量%)							
芳香族化合物	0			0			ASTM D2549
パラフィン	88			31		90.4	FIMS
モノナフテン	12			49		9.2	FIMS
ジナフテン	0			20		0.4	FIMS
その他のナフテン	0			0		0	FIMS
硫黄, ppm	<1			<1			ASTM D3120 / D 4294
窒素, ppm	<1			<1			ASTM D4629

10

20

30

【 0 1 1 0 】

【表5】

表5

先行技術のベースオイルの特性

分析	API GpIII, HC-CDW	API GpIII, HC-CDW	API GpIII, SW	API GpIV, PAO	方法
KV100 (cSt)	4.29	6.00	4.0	5.7	ASTM D445
KV40 (cSt)	20.0	33.1	16.8	30	ASTM D445
VI	122	128	140	135	ASTM D2270
流動点 (°C)	-18	-12	-21	<-63	ASTM D5950
-30°CにおけるCCS (cP)	1750	4100		2300	ASTM D5293
-35°CにおけるCCS (cP)	3100	7800	1560	3850	ASTM D5293
GC 蒸留温度 (°C)					ASTM D2887
10 %	395	412	394		
50 %	421	459	421		
90 %	456	513	459		
GC-ノック, 重量%	13.3	5.8	12.5		DIN 51581-2
分子分布, 重量%					
芳香族化合物	0,0	0,0	0,0	0,0	ASTM D2549
パラフィン	37,0	26,8	72,4	100	FIMS
モノナフテン	37,3	39,3	23,9	0	FIMS
ジナフテン	16,1	20,3	3,5	0	FIMS
その他のナフテン	9,8	13,6	0,2	0	FIMS
硫黄, ppm	<0,2	<0,2		<1	ASTM D3120 / D 4294
窒素, ppm	<1	<1		<1	ASTM D4629

HC-CDW = 水素分解され、触媒的に脱ろうされたベースオイル

【0111】

実施例7

パーム油由来の脂肪酸からの炭化水素成分の製造

パーム油は加水分解された。パーム油由来の脂肪酸が、原料油として、続く脂肪酸の二重結合の選択的な前水素化に用いられた。脂肪酸は、窒素パーズで別個の蒸発器ユニットに揮発させられ、大気圧の下、 MnO_2 触媒を用いて管状反応器中で継続的にケトン化された。反応器の温度は380、フィードのWHSVは1 l/h-1であった。

【0112】

ケトン化段階から得られたC31、C33、C35ケトン混合物は、管状固定床反応器の中で乾燥し活性化された $NiMo/Al_2O_3$ 触媒を用いて、直鎖状パラフィンを得るために継続的に水素化脱酸素化された。水素化脱酸素化は4 MPa (40 bar)の圧力下、270でWHSV 1 l/hで行われた。

【0113】

HDO段階によって得られた直鎖状のパラフィンは、管状固定床反応器の中で、還元されたPtモレキュラーシーブ/ Al_2O_3 触媒を用いて、継続的に異性化され、還元されたPtモレキュラーシーブ/ Al_2O_3 触媒を用いて分岐のパラフィンが得られた。異性化は340で4 MPaの水素圧下、生成物の流動点が-15未満になるまで行われた。最終的に、軽い留分は減圧下蒸留されて分離された。

【0114】

炭化水素成分が、同様に、他の植物および魚油、ならびに動物性脂肪から製造されうる

10

20

30

40

50

【 0 1 1 5 】

【表 6】

表6

実施例7の生成物の特性

方法	分析	ベースオイル >413 °C	ベースオイル 356-413 °C
ASTM D 4052	密度 @15°C, kg/m ³	821.8	810.1
ASTM D 5950	流動点, °C	-23	-32
ASTM D 5771	曇点, °C	-6.8	-24.7
ASTM D 5293	CCS-30, mPas	1780	
	CCS-35, mPas	2920	690
ASTM D 445	kV40, cSt	25.7	10.9
ASTM D 445	kV100, cSt	5.4	2.9
ASTM D 2270	VI	153	126
ASTM D 2887	10 %, °C	431	355
	50 %, °C	453	384
	90 %, °C	497	415
DIN 51581-2	GC ノアク	4.4	33.1
FIMS	パラフィン	90.5	
	モノナフテン	9.5	
	ジナフテン	0	
	その他のナフテン	0	
ASTM D 3120	S, mg/kg	0	0
ASTM D 4629	N, mg/kg	0	0

【 0 1 1 6 】

実施例 8

炭化水素成分の生物由来の決定

生物由来の炭化水素成分は、鉱物油ベースのグループ I I I ベースオイル中に秤取され、均等に混ぜられた。第 1 のサンプルとして、0.5014 g の生物起源炭化水素成分が秤量され、グループ I I I のベースオイル成分が 10.0000 g の全体の重量が得られるような量で加えられた。第 2 のサンプルでは、1.0137 g の生物起源炭化水素成分が秤量され、グループ I I I のベースオイル成分が 10.0232 g の全体の重量が得られるような量で加えられた。測定された結果は下記の表 6 にまとめられている。放射性炭素 (¹⁴C 同位体) の含有量は、1950 年の大気中の放射性炭素の含有量を基に、「パーセントモダンカーボン」として表されている。現在では、大気中の放射性炭素の含有量は約 107% である。¹³C 値は、安定性炭化水素同位体 ¹³C / ¹²C の割合を示している。この値によって、発明者らの方法で判明した同位体留分が補正される。実際の結果が最後のコラムに示されている。

【 0 1 1 7 】

【表 7】

表7

放射性炭素の含有量

サンプル	^{14}C 含有量, %	$\delta^{13}\text{C}$	生物原料割合, %
鉱物油	0.1 ± 0.07	-29.4	0
ベースオイル	106.7 ± 0.4	-28.9	100
鉱物油+5重量%の生物原料	5.0 ± 0.3	-29.3	4.60 ± 0.28
鉱物油+10重量%の生物原料	10.8 ± 0.3	-26.9	10.04 ± 0.29

10

【0118】

実施例 9

炭素数分布

ベースオイル製品の狭い炭素数分布の割合は蒸留に依存する。図1にVHV I (413 ~ 520 区切り) および本発明のベースオイル (360 区切り) の炭素数分布が示されている。蒸留がC26パラフィンに対応する413 より高い温度で同様に区切られた場合、本発明によるベースオイルの炭素数分布は、従来のベースオイルよりも狭い。狭い炭素数分布に加えて、図1の炭素数分布に示されているように、本発明のベースオイルは、同じ粘度範囲 (KV100が約4cSt) の従来の製品と比べて、より高い沸点留分をより多く含む。C31より少ない炭素数である低沸点成分は、異性化における加熱分解のためである。より高い沸点化合物はVIを促進する。

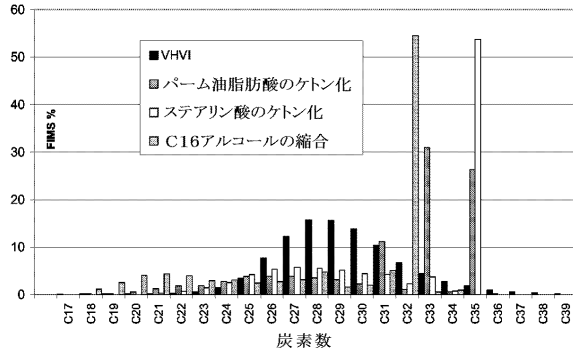
20

【図面の簡単な説明】

【0119】

【図1】VHV I (413 ~ 520 区切り) および本発明のベースオイル (360 区切り) の炭素数分布を示したものである。

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 ヨキネン、ヤッネ
フィンランド共和国、エフィー - 0 2 6 6 0 エスポー、チカンコロ 4 セー 1 2
- (72)発明者 コイブサルミ、エイヤ
フィンランド共和国、エフィー - 0 6 8 3 0 クルローンキレ、タラメンチエ 3 1
- (72)発明者 ミュッリョヤ、ユッカ
フィンランド共和国、エフィー - 0 1 7 1 0 バンター、ラmmasチエ 1 4 セー 1 2
- (72)発明者 ヤックラ、ユハ
フィンランド共和国、エフィー - 0 4 2 0 0 ケラバ、パーシキベンカツ 1 4 アー 1 2
- (72)発明者 ニエミ、ベサ
フィンランド共和国、エフィー - 0 6 4 0 0 ボルボー、オーランチエ 2

合議体

審判長 松浦 新司
審判官 小石 真弓
審判官 新居田 知生

- (56)参考文献 特表2009-518531(JP,A)
特表2009-518530(JP,A)
特表2009-518532(JP,A)
特開平1-56792(JP,A)
英国特許出願公告第1524781(GB,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C10M101/00-177/00